Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Wilhelm Spinnler
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1945

Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Wilhelm Spinnler
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1945

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. Miescher und Dr. M. Fierz.

Basel, den 8. Februar 1945.

Der Dekan
Prof. Dr. P. Huber.

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XVIII. Jahrgang, No. 4, 1945.

Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System

von **W. Spinnler.**

Inhalt. An einem 6-m-Gitter werden im sichtbaren Spektralgebiet Absorptionsaufnahmen an Dämpfen von gewöhnlichem und von an Cl^{37} angereichertem $TeCl_2$ gemacht. Die Schwingungsanalyse des Spektrums kann vollständig durchgeführt werden und ergibt folgende Frequenzen der symmetrischen und der Deformations-Schwingung: $\omega_s'' = 391\ cm^{-1}$, $\omega_s' = 314\ cm^{-1}$, $x_s''\omega_s'' = 2{,}5\ cm^{-1}$, $x_s'\omega_s' = 0{,}5\ cm^{-1}$, $\omega_\delta'' = 71\ cm^{-1}$, $\omega_\delta' = 58\ cm^{-1}$. Aus den Isotopieaufspaltungen geht hervor, dass das $TeCl_2$-Molekül gewinkelt ist. Der Winkel beträgt $2\alpha = 72^0$ ($2\alpha = 180^0$ = lineares Molekül). Auf Grund der Auswahlregeln für 3-atomige, symmetrische Moleküle muss dem Spektrum ein verbotener Elektronenübergang zugeschrieben werden. Die Berechnung der Frequenzen der antisymmetrischen Schwingung ergibt die Werte $\omega_{as}'' = 360\ cm^{-1}$ und $\omega_{as}' = 290\ cm^{-1}$.

§ 1. Einleitung.

Das Bandenspektrum des Tellurdichlorids im Gebiet zwischen 6400 und 4700 ÅE ist schon wiederholt Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen[1]) gewesen, eine vollständige Analyse ist jedoch bisher nicht durchgeführt worden. Da ein dreiatomiges Molekül 3 verschiedene Schwingungsformen besitzt, können bei einem Elektronenübergang bis 3 Schwingungsquantenzahlen gleichzeitig ihren Wert ändern. Jeder beobachteten Bande sind daher 6 Quantenzahlen zuzuordnen, die, wie schon Wehrli gezeigt hat, mit Hilfe des Isotopeneffekts bestimmt werden können.

Nach neueren Messungen[2]) der Sättigungsdrucke von $TeCl_2$ erscheint das Absorptionsspektrum dieses Moleküls erst bei verhältnismässig hohem Druck, z. B. verglichen mit den ultravioletten Spektren der Quecksilberhalogenide, die schon bei etwa 1000mal kleinerem Druck beobachtbar sind. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass es sich um ein „verbotenes" Elektronenbandensystem handeln dürfte, wobei für die beobachteten Schwingungsübergänge die Auswahlregeln für den „verbotenen" Übergang gelten müssten. Da bisher keine Analyse eines ähnlichen Spektrums vorliegt, schien es der Mühe wert, das bereits bekannte Spektrum insbesondere von

[1]) M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **9**, 208, 1936; **11**, 339, 1938. – L. Larionow, Acta Physicochimica U.R.S.S., **2**, 67; **3**, 11, 1935.

[2]) M. Wehrli und N. Gutzwiller, Helv. Phys. Acta **14**, 307, 1941.

diesem Gesichtspunkt aus neu zu untersuchen. Um dabei möglichst viele eindeutige Isotopieaufspaltungen an den Bandenkanten messen zu können, wurden Spektrogramme mit normalem und „schwerem" $TeCl_2$, d. h. einem Präparat mit angereichertem Cl^{37}, aufgenommen.

§ 2. Herstellung des Tellurdichlorides, $TeCl_2^{37}$.

Tellurdichlorid lässt sich durch Überleiten von Chlorgas über fein verteiltes Tellur-Metall bei einer Temperatur von 150—200° C darstellen. Es standen etwa 16 mg HCl-Gas von Clusius[1]) mit einem Gehalt an Cl^{37} von ungefähr 75% zur Verfügung. Natürlich vorkommendes Chlorgas besitzt das Isotopenverhältnis $Cl^{35}:Cl^{37} = 3:1$. Bei dem hier verwendeten schweren Chlor war das Verhältnis zugunsten des Cl^{37} verschoben und betrug rund 1:3.

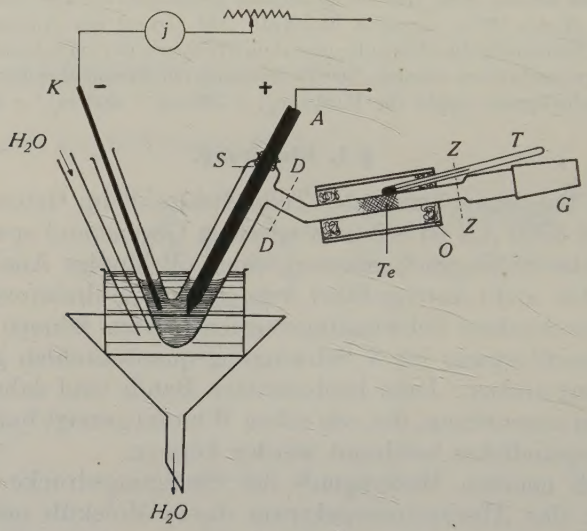

Fig. 1.
Herstellung von $TeCl_2^{37}$.

Nach zahlreichen Vorversuchen mit gewöhnlichem Chlorwasserstoff erwies sich folgende Methode als die günstigste, um aus der kleinen verfügbaren Menge HCl-Gas mit genügender Ausbeute $TeCl_2$ zu erhalten: In 1,5 cm^3 destilliertem Wasser wurden die vorhandenen 16 mg Chlorwasserstoff gelöst. Durch Elektrolyse dieser Salzsäure entstand freies Chlor, das unmittelbar über das Tellur ge-

[1]) Der verwendete Chlorwasserstoff stammte aus dem Laboratorium von Herrn Prof. Dr. K. Clusius in München, dem ich für die Überlassung der wertvollen Substanz zu danken habe.

leitet wurde. Die Apparatur bestand aus einem in Fig. 1 skizzierten Rohr aus Pyrexglas und aus einem kleinen, zylindrisch gewickelten elektrischen Ofen. Als Elektroden dienten 2 Graphitstäbe von 2 bzw. 4 mm Durchmesser. Die Anode A war mit weissem Siegellack S fest eingekittet. Die Kathode K wurde nur eingeschoben. Bei Te befand sich ein im Vakuum aufgedampfter Tellur-Spiegel, der während der Elektrolyse mit dem Ofen O dauernd auf einer Temperatur von 170—180° gehalten wurde. Der Stromdurchgang erfolgte eine halbe Stunde lang mit einer Stärke von 0,3 A. Das „V"-Stück des Rohres wurde mit Wasser gekühlt. Da $TeCl_2$ sehr hygroskopisch ist, wurde das Rohr nach Abbruch der Elektrolyse bei DD abgeschmolzen und die Substanz mit dem Schliff G an bie Vakuumpumpe angeschlossen. Der Ofen wurde erst abgeschaltet, nachdem sich weder Luft noch Wasserdampf mehr über der Substanz befanden. Durch Zuschmelzen bei ZZ wurde das Präparat luftdicht verschlossen.

§ 3. Apparate und Versuchsmethodik.

Die Aufnahmen wurden an dem von Hagenbach[1]) konstruierten 6-m-Konkavgitter in I. Ordnung mit einer Dispersion von 2,65 ÅE/mm gemacht. Als Absorptionsgefässe dienten Rohre aus Pyrexglas oder Quarz mit aufgeschmolzenen Planfenstern. Die Länge der absorbierenden Schicht betrug beim gewöhnlichen $TeCl_2$ 80 cm, beim schweren 60 cm. Dampfdruck und -temperatur konnten mit 2 elektrischen Öfen unabhängig voneinander auf die gewünschten Werte eingestellt werden. Zur Messung der Temperaturen dienten Thermoelemente. Es wurden Aufnahmen bei Drucken von 10—40 mm Hg hergestellt. Die verwendeten Agfa I.S.S.-Filme erforderten, je nach dem Dampfdruck, Belichtungszeiten von 10 Minuten bis 10 Stunden. Die Lichtquelle bestand aus einer Punktlichtlampe (Osram 400 Watt). Das Ausmessen der Bandenkanten erfolgte mit Hilfe eines Fe-Vergleichs-Spektrums.

§ 4. Experimentelle Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Messergebnisse der Aufnahmen enthalten. Die Anzahl der ausgemessenen Bandenkanten konnte gegenüber früher auf beiden Seiten des Spektrums beträchtlich vermehrt werden. Alle Kanten sind mehr oder weniger diffus und nach Rot abschattiert. Durch die Unschärfe ist die Messgenauigkeit stark beeinträchtigt; sie beträgt im ungünstigsten Falle $\pm$ 0,3 ÅE, was $\pm$ 0,7 bis $\pm$ 1,3 cm^{-1} entspricht.

[1]) A. Hagenbach, Verh. Nat. Ges. Basel **38**, 29, 1927.

Tabelle 1.

Die an leichtem und schwerem $TeCl_2$ gemessenen Bandenkanten.

Leichte Filme		Schwere Filme		I	Quantenzahlen			Diff.
$TeCl_2^{35}$	$TeCl^{35}Cl^{37}$		$TeCl_2^{37}$		v_s	v_{as}	v_δ	$\Delta\nu = \nu_i - \nu$
[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]			[7]
15351,1				1				
			405,3	1				
15614,6			637,8	1				
			664,0	1				
			904,2	1				
15909,3			932,6	1	**0 4**	**1 0**	**0 0**	+23,3
16033,3				1	0 4	1 0	2 0	
16159,0			168,7	1	0 3	1 0	0 2	
16286,7			305,0	1	**0 3**	**1 0**	**0 0**	+18,3
17397,2				1				
16409,6			421,0	1	0 3	1 0	2 0	
16530,6			544,0	1	2 4	1 0	0 0	
			606,7	1	1 3	1 0	0 0	
16665,7			677,9	2	**0 2**	**1 0**	**0 0**	+12,2
16772,2				1				
16789,9			786,6	2	0 2	1 0	2 0	
16851,9				1	1 2	1 0	0 2	
16907,2			911,2	1	2 3	1 0	0 0	
16972,9				1				
16980,7			980,4	3	1 2	1 0	0 0	
17048,2			049,7	3	**0 1**	**1 0**	**0 0**	+ 1,5
17098,6			101,6	3	1 2	1 0	2 0	
			148,8	1	2 2	1 0	0 2	
17169,4			168,2	2	0 1	1 0	2 0	
17210,8			213,4	1				
17234,5			235,4	1	1 1	1 0	0 2	
17279,2			282,2	1	2 2	1 0	0 0	
17310,9				1	0 0	1 0	0 2	
17354,5			349,7	1				
17361,1			352,0	3	1 1	1 0	0 0	
17431,7			426,8	1	**0 0**	**1 0**	**0 0**	− 4,9
17465,2				1				
17474,9			474,3	3	1 1	1 0	2 0	
17529,2				1	2 1	1 0	0 2	
17552,6			543,3	1	0 0	1 0	2 0	
17591,5			585,3	2	3 2	1 0	0 0	
17665,5			656,4	1				
17677,6			665,1	3	2 1	1 0	0 0	
17744,8	738,2		731,2	3	**1 0**	**1 0**	**0 0**	−13,6
17789,9			779,5	3	2 1	1 0	2 0	
17840,1			831,8	2	3 1	1 0	0 2	
17861,4			851,6	2	1 0	1 0	2 0	
17901,1			886,7	2	4 2	1 0	0 0	
17973,5	964,2	965,8	960,6	3	3 1	1 0	0 0	
17985,8				1				
18037,1			030,6	1				
18057,9	048,1	048,1	037,1	4	**2 0**	**1 0**	**0 0**	−20,8

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Leichte Filme		Schwere Filme		I	Quantenzahlen			Diff.
$TeCl_2^{35}$	$TeCl^{35}Cl^{37}$		$TeCl_2^{37}$		v_s	v_{as}	v_δ	$\Delta\nu = \nu_i - \nu$
[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]			[7]
18163,6			134,2	2	4 1	1 0	0 2	
18174,8			151,4	3	2 0	1 0	2 0	
			197,0	1	5 2	1 0	0 0	
18241,1		230,5	214,9	1	3 0	1 0	0 2	
18255,1				1				
			259,4	1	4 1	1 0	0 0	
18342,5			332,4	1				
18366,5	354,7	354,3	339,8	4	**3 0**	**1 0**	**0 0**	− 26,7
18435,2	423,7			1	4 1	1 0	2 0	
18466,2			439,6	2	5 1	1 0	0 2	
18481,2			456,0	3	3 0	1 0	2 0	
18548,8	535,4	534,0	523,0	2	4 0	1 0	0 2	
18591,2	576,3		562,2	1	5 1	1 0	0 0	
			632,4	1				
18675,9	660,2	657,5	644,6	4	**4 0**	**1 0**	**0 0**	− 31,3
18729,1			699,7	1	5 1	1 0	2 0	
18771,3			740,3	3	6 1	1 0	0 2	
18787,9		768,1	755,8	3	4 0	1 0	2 0	
18818,3			786,5	1	7 2	1 0	0 0	
18839,2		821,1	804,2	1	5 0	1 0	0 2	
18896,9	880,5	881,6	860,6	1	6 1	1 0	0 0	
			906,2	1				
			930,2	1				
18982,3	961,8	964,7	941,3	3	**5 0**	**1 0**	**0 0**	− 41,0
19031,8	014,8	015,9	995,3	1	6 1	1 0	2 0	
19072,1	053,6		036,2	2	7 1	1 0	0 2	
19084,3			054,7	2	5 0	1 0	2 0	
19121,0			084,9	1	8 2	1 0	0 0	
19141,9			109,7	1	6 0	1 0	0 2	
19202,2		184,1	161,3	2	7 1	1 0	0 0	
		205,1	231,0	1				
19287,7	262,8	265,8	243,6	2	**6 0**	**1 0**	**0 0**	− 44,1
19337,4		314,9	291,5	1	7 1	1 0	2 0	
19371,8	358,7		329,9	2	8 1	1 0	0 2	
19394,0			352,3	1	6 0	1 0	2 0	
19427,2			377,5	1	9 2	1 0	0 0	
			403,8	1	7 0	1 0	0 2	
19501,1			456,3	2	8 1	1 0	0 0	
			470,3	1	9 2	1 0	0 2	
			503,4	1				
19595,5	571,7	570,9	544,1	2	**7 0**	**1 0**	**0 0**	− 51,4
19675,3			626,3	2	9 1	1 0	0 2	
19700,5			650,2	1	7 0	1 0	2 0	
			676,1	1	10 2	1 0	0 0	
			699,7	1	8 0	1 0	0 2	
19802,0			749,9	2	9 1	1 0	0 0	
			811,0	1				
19897,3	872,4	870,4	840,9	2	**8 0**	**1 0**	**0 0**	− 56,4
19947,4				1	9 1	1 0	0 2	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Leichte Filme $TeCl_2^{35}$ [1]	Leichte Filme $TeCl^{35}Cl^{37}$ [2]	Schwere Filme $TeCl^{35}Cl^{37}$ [3]	Schwere Filme $TeCl_2^{37}$ [4]	I [5]	Quantenzahlen v_s v_{as} v_δ [6]	Diff. $\Delta\nu = \nu_i - \nu$ [7]
19976,1			925,1	1	10 1 1 0 0 2	
			956,1	1	8 0 1 0 2 0	
			970,5	1	11 2 1 0 0 0	
			999,6	1	9 0 1 0 0 2	
20097,7			042,1	1	10 1 1 0 0 0	
			094,1	1		
20198,4	170,7	162,2	133,8	2	**9 0 1 0 0 0**	− 64,6
			210,2	1	11 1 1 0 0 2	
			240,1	1	12 2 1 0 0 0	
20241,4				2	10 1 1 0 2 0	
			292,3	1	10 0 1 0 0 2	
			333,2	1	11 1 1 0 0 0	
			389,2	1		
	473,5	457,6	430,0	1	**10 0 1 0 0 0**	
			532,8	2	10 0 1 0 2 0	
20534,9				1	11 1 1 0 2 0	
			586,1	1	11 0 1 0 0 2	
			639,6	1	12 1 1 0 0 0	
		755,8	717,5	1	11 0 1 0 0 0	
			794,2	1		
			823,6	1		
20837,5				1		
			840,6	2		
20853,6				1		
			877,1	1		
			919,5	1		
		037,9	999,0	1	12 0 1 0 0 0	
			117,0	1		
21145,6				1		
21163,0				1		
			168,0	1		
			203,4	1		
21448,6				1		

[1]) bis [4]): gemessene Kanten in cm^{-1}; Tausender und Zehntausender dieser Zahlenwerte sind in den Kolonnen [2]) bis [4]) weggelassen.

[5]) Geschätzte Intensitäten.

[6]) Schwingungsquantenzahlen in der Reihenfolge $v' v''$.

[7]) Isotopieaufspaltungen aus Kolonnen [1]) und [4]) berechnet.

Im Spektrum (vgl. Fig. 2) fallen zwei lange Reihen fast äquidistanter Banden durch grosse Intensität auf, die auch in Tab. 1 durch Fettdruck der Quantenzahlen hervorgehoben sind. Die Abstände der Kanten betragen im langwelligen Teil rund 380 cm^{-1}, im kurzwelligen Teil rund 310 cm^{-1}. Die Grenze zwischen den beiden Reihen bildet die Bande 17431,7 cm^{-1}. Alle starken Banden

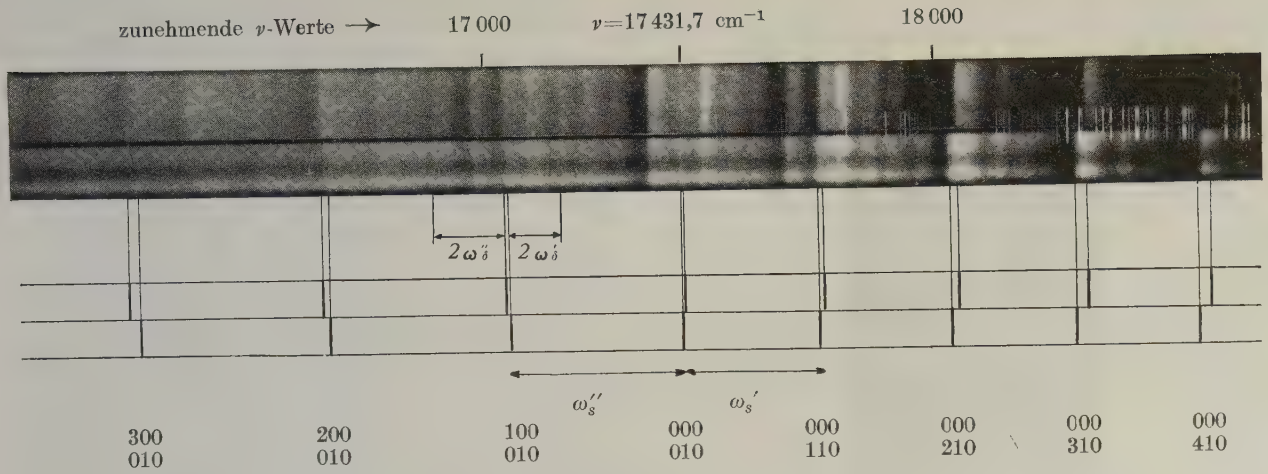

Fig. 2.

Die Spektren von leichtem und schwerem Tellurdichlorid.

Das Spektrum erstreckt sich noch rund um 2000 cm^{-1} weiter in Richtung kurzer Wellen.

Die Skizze hebt einen Teil der Kanten des symmetrischen Teilsystems hervor.

Die zugehörigen Quantenzahlen sind in der Reihenfolge $\begin{bmatrix} v_s'' & v_{as}'' & v_\delta'' \\ v_s' & v_{as}' & v_\delta' \end{bmatrix}$ angegeben.

haben einen schwächeren Begleiter. Die Deutung dieser Kantenverdopplung als Isotopieeffekt des Chlors hat bereits Wehrli[1]) ausgesprochen. Sie findet ihre Bestätigung durch den Vergleich der Aufnahmen des gewöhnlichen und des schweren $TeCl_2$ (vgl. Fig. 2 und 3). Die starken Kanten auf den „leichten" Filmen sind dem

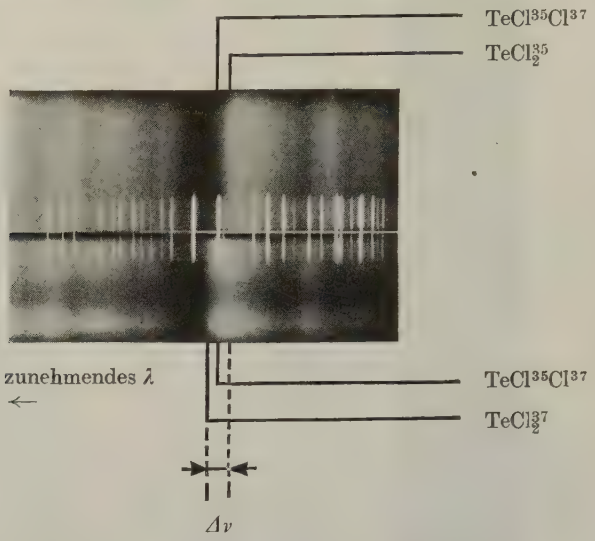

Fig. 3.

Isotopie-Aufspaltung der $\begin{bmatrix}000\\310\end{bmatrix}$-*Bande des Tellurdichlorides.*
Die Kante des Mischmoleküls $TeCl^{35}Cl^{37}$ stimmt bei beiden Aufnahmen mit ihrer Wellenzahl überein.

$TeCl_2^{35}$-Molekül zuzuordnen, auf den „schweren" Filmen dem $TeCl_2^{37}$-Molekül. Die schwachen Kanten stimmen in ihrer Wellenzahl auf beiden Aufnahmen überein, sie müssen somit dem Mischmolekül $TeCl^{35}Cl^{37}$ zugeschrieben werden, das ja sowohl im gewöhnlichen wie im schweren $TeCl_2$ vorhanden sein muss. Die Häufigkeit der drei Moleküle $TeCl_2^{35}$, $TeCl^{35}Cl^{37}$ und $TeCl_2^{37}$ und damit die Intensität der entsprechenden Kanten verhalten sich beim gewöhnlichen $TeCl_2$ (25% Cl^{37}) wie 9:6:1, bei den schweren Aufnahmen (75% Cl^{37}) gerade umgekehrt wie 1:6:9.

In Tab. 1 sind auch die Isotopieaufspaltungen, wie sie aus den Messungen an den stärkeren Bandenkanten folgen, zusammengestellt. Man erkennt, dass die Grösse der Aufspaltung mit wachsender Bandenfrequenz regelmässig abnimmt. An der Grenzstelle 17431,7 cm^{-1} der oben genannten Reihen kehrt das Vorzeichen um.

[1]) M. Wehrli, H.P.A. **9**, 208, 1936.

§ 5. Normalschwingungen und Auswahlregeln.

Der Deutung des beschriebenen Spektrums wird die Annahme zugrunde gelegt, dass es sich beim $TeCl_2$-Molekül um ein harmonisch schwingendes, symmetrisches 3-Massen-Modell handelt. Alle im schwingenden Molekül auftretenden Atomverrückungen können dann in 3 Komponenten zerlegt werden (vgl. Fig. 4). Die symmetrische Valenzschwingung entspricht der Schwingung 2-atomiger Moleküle, während antisymmetrische und Deformations-Schwingungen nur bei mehratomigen Molekülen auftreten können. Die symmetrische Valenzschwingung ist im linearen und im gewinkelten Molekül eine totalsymmetrische Schwingung, da die Verrückungen in beiden Fällen zu allen Symmetrieebenen des Moleküls symmetrisch sind. Das gleiche gilt für die Deformationsschwingung im ge-

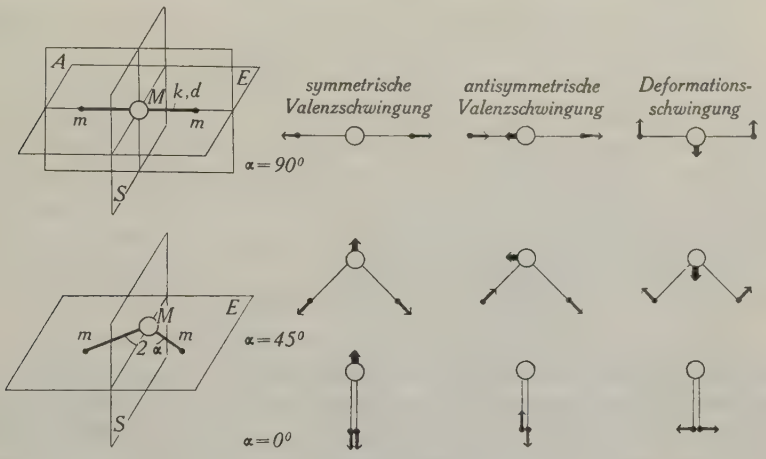

Fig. 4.

Das symmetrische 3-atomige Molekül und seine Normalschwingungen.
A, E, S = Symmetrieebenen des Moleküls. M, m = Atommassen.
k, d = Federkonstanten. α = Valenzwinkel.

winkelten Molekül. Die andern Schwingungen sind zu je einer Symmetrieebene antisymmetrisch.

Stellt man die Energie jeder Normalschwingung mit Potentialkurven dar, so werden im allgemeinen Fall die Minima der Kurven für die symmetrische Schwingung vor und nach der Elektronenanregung gegeneinander verschoben sein; bei der antisymmetrischen Schwingung hingegen nicht. Bei der Deformationsschwingung tritt eine Verschiebung ein, wenn der Valenzwinkel sich durch die Anregung ändert. Diese Aussagen sind am Beispiel des linearen

Moleküls leicht einzusehen. Dazu trägt man bei der symmetrischen Schwingung die Energie als Funktion der Entfernung eines Endatoms vom Molekülschwerpunkt auf. Stellt sich nach der Elektronenanregung eine neue Gleichgewichtslage ein, so ist die Potentialmulde dieser neuen Lage entsprechend verschoben. Bei der antisymmetrischen und Deformations-Schwingung wird die Energie als Funktion der Verrückungen des Zentralatoms aufgetragen. Diese Verrückungen erfolgen auch noch nach der Anregung um den Schwerpunkt des ruhenden Moleküls, d. h. die Minima der beiden Kurven stehen senkrecht übereinander. Die gleichen Überlegungen gelten für das gewinkelte Molekül. Dabei ist zu beachten, dass durch die Winkelung eine Symmetrieebene (Ebene A in Fig. 4) verloren geht. Infolgedessen ist die Deformationsschwingung totalsymmetrisch.

Die Intensitätsverteilung innerhalb eines Bandenzuges hängt von der Lage und der Form der Potentialkurven ab. Es lassen sich darum aus ihr Schlüsse auf die beteiligten Schwingungen ziehen. Bei verschobenen Potentialkurven treten in Absorption mehr oder weniger lange v'-Bandenzüge auf. Die maximale Intensität liegt bei einem Wert $v' > 0$, der von der Grösse der Verschiebung abhängt (Franck-Condon-Prinzip). Liegen die Minima der beiden Potentialkurven senkrecht übereinander, so entstehen ganz kurze Bandenzüge, deren Glied mit $v' = v''$ das intensivste ist. In den nächsten Gliedern fällt die Intensität rasch ab[1]).

Herzberg und Teller[2]) haben aus wellenmechanischen Betrachtungen die Schwingungsauswahlregeln für mehratomige Moleküle hergeleitet. Danach können bei einem Elektronenübergang die Quantenzahlen der totalsymmetrischen Schwingungen beliebig wechseln. Bei den nichttotalsymmetrischen Schwingungen muss die Summe aller Quantenzahldifferenzen eine gerade Zahl sein, falls ein erlaubter Elektronenübergang vorliegt. Im Falle verbotener Übergänge müssen zwei Gruppen nicht-totalsymmetrischer Schwingungen unterschieden werden: Solche, die symmetrisch sind bezüglich desselben Symmetrieelements, für welches die Elektronenauswahlregel durchbrochen wurde, und solche, die antisymmetrisch sind in bezug auf dieses Symmetrieelement. Für die erste Gruppe

---

[1]) Die Intensitäten können mit Formeln, die den von E. Hutchisson, Phys. Rev. **36**, 410, 1930, angegebenen analog sind, berechnet werden. Die Durchrechnung für das Beispiel eines verbotenen Elektronenüberganges zeigt, dass bereits Übergänge mit $\Delta v = 1$ nur halb so intensiv sind als jene mit $\Delta v = 0$; bei $\Delta v = 3$ sinkt die Intensität bereits auf einen Fünftel.

[2]) G. Herzberg und E. Teller, Zeitschr. f. phys. Chemie B **21**, 410, 1933.

muss die Summe der Quantenzahldifferenzen gerade sein, für die zweite Gruppe ungerade. Liegen besondere Verhältnisse vor, wie gleichgrosse Gleichgewichtsabstände, oder gleiche Winkelung in beiden Elektronenzuständen, dann treten bei totalsymmetrischen Schwingungen nur geradzahlige Quantenzahldifferenzen auf[1]).

Berücksichtigt man das Verhalten der drei Normalschwingungen des $TeCl_2$ in bezug auf die Symmetrieebenen des Moleküls, so gelangt man zu den Auswahlregeln, wie sie in Tab. 2 für das lineare und das gewinkelte, 3-atomige Molekül zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Auswahlregeln für das symmetrische, 3-atomige Molekül.

	Erlaubter Elektronen-Übergang			Verbotener Elektronen-Übergang		
	Differenz der Schwingungs-Quantenzahlen			Differenz der Schwingungs-Quantenzahlen		
Art der Schwingung	s	as	δ	s	as	δ
Lineares Molekül	g und u g und u	g u	g u	g und u g und u	u g	g u
Gewinkeltes Molekül	g und u	g	g*)	g und u	u	g*)

g bedeutet: $\Delta v =$ eine gerade Zahl
u „ $\Delta v =$ eine ungerade Zahl.

*) Obwohl hier die Deformationsschwingung totalsymmetrisch ist, treten nur Übergänge $\Delta v = 0, 2, 4, \ldots$ auf, wenn die Grösse des Valenzwinkels nicht stark ändert.

§ 6. Deutung des experimentellen Materials.

Auf Grund der Überlegungen des § 5 müssen die in § 4 beschriebenen Reihen fast äquidistanter Banden Übergängen der *symmetrischen* Valenzschwingung zugeschrieben werden. Die Bande 17431,7 cm^{-1} entspricht dann der Nullstelle, d. h. dem Übergang $v_s'' = 0 \rightarrow v_s' = 0$. Die daran im Abstand von je 380 cm^{-1} in Richtung längerer Wellen anschliessenden Banden entstehen aus Übergängen $v_s'' > 0 \rightarrow v_s' = 0$. Auf der entgegengesetzten Seite der Nullstelle schliessen sich die Banden mit $v_s'' = 0 \rightarrow v_s' > 0$ an. Eine Reihe weiterer Banden entspricht hinsichtlich Wellenlängen und Intensitäten Übergängen zwischen höher angeregten Niveaus bei-

[1]) Siehe z. B. M. Wehrli, H.P.A. **7**, 676, 1934.

der Elektronenzustände. Alle Banden des Spektrums, die Übergängen der symmetrischen Normalschwingung angehören, werden im folgenden als *symmetrisches* Teilbandensystem bezeichnet. Sie sind dadurch ausgezeichnet, dass sie alle denselben Übergang der antisymmetrischen, bzw. der Deformations-Schwingung aufweisen. In der Tabelle 1 erkennt man diese Banden an den Quantenzahlen 00 in der Kolonne v_δ. Nach Eintragen der Frequenzen des symmetrischen Teilsystems in ein Kantenschema wurden die genauen Werte für die symmetrischen Schwingungsfrequenzen und die zugehörigen Anharmonizitäten bestimmt. Für das $TeCl_2^{35}$-Molekül gilt

$$\omega_s'' = 391{,}2 \pm 3{,}5\ \text{cm}^{-1},\quad x_s''\,\omega_s'' = 2{,}5\ \text{cm}^{-1}$$

und

$$\omega_s' = 313{,}7 \pm 0{,}9\ \text{cm}^{-1},\quad x_s'\,\omega_s' = 0{,}5\ \text{cm}^{-1}$$

Die Intensitätsverteilung (siehe Tabelle 3) entspricht derjenigen 2-atomiger Moleküle.

Tabelle 3.

Geschätzte Intensitäten des symmetrischen Teilbandensystems von $TeCl_2^{35}$.

v_s' \ v_s''	0	1	2	3	4
0	1	3	2	1	1
1	3	3	3	1	
2	4	3	1	1	1
3	4	3	2		
4	4	1	2		
5	3	1	1		
6	2	1			
7	2	2	1		
8	2	2	1		
9	2	1	1		
10	1	1	1		
11	1	1	1		
12		1	1		

Tabelle 1 enthält noch die Frequenzdifferenzen zwischen leichten und schweren Kanten für die stärkeren Banden des Spektrums. Trägt man diese Isotopieaufspaltungen $\Delta\nu = \nu_i - \nu$ als Funktion der Kantenfrequenzen des leichten Moleküls auf, so gelangt man zu Fig. 5. Die als kleine Kreise gezeichneten Messpunkte bestimmen eine Gerade mit der Neigung $f = -0{,}021$. f heisst Isotopiefaktor

und wird im § 7 diskutiert. Die Aufspaltung der Nullstelle des symmetrischen Teilsystems beträgt $-4{,}9\ cm^{-1}$.

Die übrigen Banden des Spektrums stehen in auffälliger Beziehung zu denen des symmetrischen Teilsystems. Je zwei davon begleiten eine der bereits gedeuteten derart, dass die eine auf der Seite kürzerer Wellen im Abstand $116\ cm^{-1}$ und die andere auf der entgegengesetzten Seite im Abstand $142\ cm^{-1}$ liegt. Sie haben alle

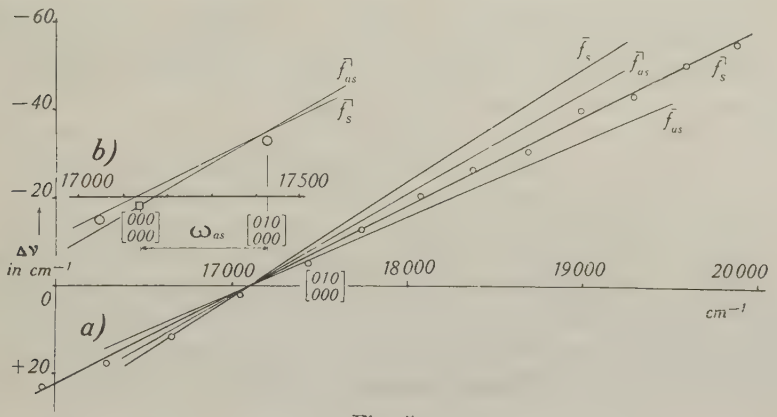

Fig. 5.

Isotopieaufspaltungen als Funktion der Kanten von $TeCl_2^{35}$ in Wellenzahlen.

a) $\bar{f}_s$ berechneter Wert für die symmetrische Valenzschwingung im linearen Molekül; $\alpha = 90°$.

$\bar{f}_{as}$ berechneter Wert für die antisymmetrische Valenzschwingung im linearen Molekül; $\alpha = 90°$.

$\bar{f}_s^{\lceil}$ gemessener Wert für die symmetrische Valenzschwingung im gewinkelten Molekül; $\alpha = 36°$.

$\bar{f}_{as}^{\lceil}$ berechneter Wert für die antisymmetrische Valenzschwingung im gewinkelten Molekül; $\alpha = 36°$.

b) vergrösserter Ausschnitt von a) im Gebiet der Nullbande. Die Aufspaltung der Nullbande ist graphisch mit Hilfe der Aufspaltungsgeraden $f_{as}^{\lceil}$ ermittelt.

geringere Intensität als die Bande, der sie zugeordnet sind. Dieses regelmässige Verhalten legt den Gedanken nahe, dass diese Begleitbanden dem gleichen symmetrischen Übergang angehören, wie die von ihnen eingeschlossenen Banden, sich aber von ihnen unterscheiden, indem im untern, bzw. obern Elektronenzustand mindestens ein Quant der antisymmetrischen, oder der Deformations-Schwingung angeregt sein muss. Nach der Grösse der Frequenzdifferenzen zu schliessen, kann es sich dabei nur um die Deformationsschwingung handeln, da die angegebenen Werte als Frequenzen

der antisymmetrischen Schwingung zu klein sind. Den Auswahlregeln entsprechend können diese Werte sowohl die einfachen, wie auch die doppelten Deformationsfrequenzen darstellen.

Die Frequenzen der Deformationsschwingung sind bei den 3-atomigen Molekülen so klein, dass bei den angewendeten Temperaturen schon im Elektronengrundzustand mehrere Schwingungsniveaus angeregt sind, von denen aus Übergänge erfolgen. Die Diagonalgruppen können nicht aufgelöst werden. Doch macht sich das Auftreten dieser Übergänge beim Ausmessen der Kanten bemerkbar. Auf Filmen, die bei verschiedener Temperatur aufgenommen wurden, erhält man für die gleiche Kante voneinander abweichende Werte ν. Die Abweichung beträgt bis 7 cm^{-1}, ein Wert, der die im § 4 angegebene Messgenauigkeit weit übersteigt. Diese Temperaturabhängigkeit der ν-Werte ist bei mehratomigen Molekülen wiederholt beobachtet[1]) und von Sponer und Teller[2]) theoretisch begründet worden. Bei den Aufnahmen mit leichtem und schwerem $TeCl_2$ war die Dampftemperatur notwendigerweise verschieden, da die Absorptionsgefässe verschieden lang waren. So erklären sich die verhältnismässig grossen Abweichungen der gemessenen Isotopieaufspaltungen von der gemittelten Geraden in Fig. 5.

§ 7. Theorie der Isotopieaufspaltung und Struktur des $TeCl_2$-Moleküls.

Ersetzt man in einem Molekül einzelne Atome durch schwerere, bzw. leichtere Isotope, so ändern sich die Frequenzen der Normalschwingungen im Sinne einer Verkleinerung, bzw. Vergrösserung. Man definiert als Isotopiefaktor

$$f = \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\omega_i - \omega}{\omega}\ ^{3}) \qquad (1)$$

ω, bzw. ω_i = Frequenz einer Normalschwingung vor, bzw. nach dem Austausch von Atomen durch Isotope. Für die einfacheren Moleküle lassen sich diese Faktoren f aus den Gleichungen für die Schwingungsfrequenzen berechnen. Für 3-atomige, symmetrische Moleküle lauten diese Gleichungen[4]):

---

[1]) z. B. bei Hg-Halogeniden, P. Müller, H. P. A. **15**, 247, 1942.

[2]) H. Sponer und E. Teller, Rev. Mod. Phys. **13**, 76, 1941.

[3]) Werden in einem rechtwinkligen Koord.-System die Isotopieaufspaltungen $\Delta\nu$ als Funktion der Frequenzen ν aufgetragen, so erhält man eine Gerade, deren Neigung gleich dem Werte von f ist.

[4]) F. Lechner, Wiener Ber. **141**, 291, 1932; siehe auch K. W. F. Kohlrausch: „Der Smekal-Raman-Effekt", Erg. Bd., p. 64 ff.

a) lineares Molekül: [1])

$$\omega_s^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{k}{m} \tag{2}$$

$$\omega_{as}^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{k}{m} \cdot p \qquad p = \frac{M+2m}{M} \tag{3}$$

$$\omega_\delta^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{2d}{m} \cdot p \tag{4}$$

Werden darin an Stelle der Atommassen m die isotopen Massen $m_i = m + \Delta m$ eingesetzt, so lassen sich die Faktoren f berechnen [2]):

$$\bar{f}_s = \frac{-\Delta m}{2m} \tag{5}$$

$$\bar{f}_{as} = \bar{f}_\delta = \frac{-\Delta m}{2m} \cdot \frac{1}{p} \tag{6}$$

b) gewinkeltes Molekül: [3])

$$\omega_s^2 + \omega_\delta^2 = \frac{1}{A} \cdot \left[\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha\right) + \frac{2d}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cdot \sin^2 \alpha\right)\right] \tag{7}$$

$$\omega_s^2 \cdot \omega_\delta^2 = \frac{1}{A^2} \cdot \frac{k}{m} \cdot \frac{2d}{m} \cdot p \tag{8}$$

$$\omega_{as}^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cdot \sin^2 \alpha\right). \tag{9}$$

In die Formeln für die Aufspaltungsfaktoren für gewinkelte Moleküle geht der Valenzwinkel α ein. Man erhält aus (1) und (9)

$$\bar{f}_{as}' = \frac{-\Delta m}{2m} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2m}{M} \cdot \sin^2 \alpha}. \tag{10}$$

Für $\alpha = 90^0$, also für das lineare Molekül, geht dieser Ausdruck in den für $\bar{f}_{as}$ gefundenen über. Die kompliziertere Form der Gleichungen (7) und (8) erlaubt es nicht, die Isotopiefaktoren $\bar{f}_s'$ und $\bar{f}_\delta'$ auf gleiche Weise zu berechnen. Eine Abschätzung dieser Grössen zeigt jedoch, dass die Werte von $\bar{f}_s'$ und $\bar{f}_{as}'$ zwischen denjenigen von $\bar{f}_s$ und $\bar{f}_{as}$ liegen. Dies lässt sich aus einer Betrachtung der Atomverrückungen folgern: Fig. 4. zeigt die Verrückungen eines

---

[1]) ω = Frequenzen der Normalschwingung in cm^{-1}.
A = Umrechnungsfaktor = $4 \cdot \pi^2 \cdot c^2 \cdot G = 5{,}863 \cdot 10^{-2}\ cm^2 \cdot g \cdot sec.^{-2}$;
c = Lichtgeschwindigkeit, G = Atomgewichtseinheit in Gramm. k und d sind Federkonstanten in dyn/cm; siehe auch Fig. 4.

[2]) Durch Entwicklung nach $\frac{\Delta m}{m} \ll 1$.

[3]) α ist der Valenzwinkel, vgl. Fig. 4.

symmetrischen, 3-atomigen Moleküls für die beiden extremen Werte des Valenzwinkels $\alpha = 90^0$ und $\alpha = 0^0$. Das Zentralatom M bleibt bei symmetrischer Schwingung im linearen Molekül und bei antisymmetrischer Schwingung im gewinkelten Molekül in Ruhe. Ersetzt man in diesen beiden Molekülen die Endatome m durch Isotope mit der Masse $m_i = m + \Delta m$, so wird sich die Frequenz in beiden Fällen im gleichen Verhältnis ändern, wie auch aus den Gleichungen (5) und (10) für $\alpha = 0^0$ folgt. Das gleiche gilt auch für die antisymmetrische Schwingung des linearen Moleküls und die symmetrische Schwingung beim gewinkelten, da das Zentralatom M in diesen beiden Molekülen gleich stark an der Schwingung beteiligt ist. Es muss daher bei abnehmendem Valenzwinkel α der Aufspaltungsfaktor $\bar{f}_s^{\,|}$ der symmetrischen Schwingung vom Werte $\bar{f}_s$ stetig in den Wert $\bar{f}_{as}$ übergehen. Entsprechend wechselt der Wert von $\bar{f}_{as}^{\,|}$ für abnehmendes α von $\bar{f}_{as}$ nach $\bar{f}_s$.

Da die gemessenen Aufspaltungen die Zahlenwerte von f liefern, kann daraus der Valenzwinkel des absorbierenden Moleküls berechnet werden. Für $TeCl_2$ betragen die berechneten Werte für f

$$\bar{f}_s = -0{,}0270 \qquad M = 130$$
$$\bar{f}_{as} = -0{,}0176 \qquad m = 35 \qquad [1]$$

Die entsprechenden Geraden sind in Fig. 5 eingezeichnet. Da die experimentell gefundene Gerade zwischen $\bar{f}_{as}$ und $\bar{f}_s$ liegt, muss das $TeCl_2$-Molekül *gewinkelt* sein[2]). Die Winkelung ist von der Anregung unabhängig, wie aus der gleichen Neigung der Aufspaltungsgeraden beiderseits der Nullstelle hervorgeht.

Die Zahlenwerte für die Deformationsfrequenzen können jetzt angegeben werden, nachdem die gewinkelte Struktur des $TeCl_2$-Moleküls feststeht. In Übereinstimmung mit der Auswahlregel $\Delta v = g$ (vgl. Tabelle 2) folgt

$$\omega_\delta'' = 71 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_\delta' = 58 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Frequenzen für die antisymmetrische Valenzschwingung können dem Spektrum nicht direkt entnommen werden.

Aus den Frequenzen der symmetrischen und der Deformations-Schwingung und aus dem Isotopiefaktor $\bar{f}_s^{\,|}$ können die Modellkon-

[1]) Diese Werte sind der Arbeit von M. Wehrli, H. P. A. **9**, 208, 1936, entnommen.

[2]) Nach Elektronenbeugungsaufnahmen von W. Grether, Ann. d. Phys. **26**, 1, 1936, sollte $TeCl_2$ linear sein, doch gibt der Autor selber diesem Ergebnis kein grosses Gewicht.

stanten k, d und α berechnet werden. Stehen ihre Zahlenwerte zur Verfügung, so lassen sich weiter nach Gleichung (9) die antisymmetrischen Schwingungsfrequenzen bestimmen.

Setzt man für die rechte Seite der Gleichung (7) den Ausdruck $\frac{1}{A} \cdot F(k,d,\alpha)$, so lautet diese

$$\omega_s^2+\omega_\delta^2 = \frac{1}{A} \cdot F_{(k,d,\alpha)} = \frac{1}{A}\left[\frac{k}{m}\left(1+\frac{2m}{M}\cos^2\alpha\right)+\frac{2d}{m}\left(1+\frac{2m}{M}\sin^2\alpha\right)\right] \quad (11)$$

Mit $\frac{u}{A} = 2 \cdot \omega_s \cdot \omega_\delta$ wird Gleichung (8) zu

$$2\,\omega_s \cdot \omega_\delta = \frac{u}{A} = \frac{1}{A} \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot 2d \cdot p}{m^2}} \quad (12)$$

Aus (11) und (12) bestimmt man dann ω_s und ω_δ:

$$\omega_s + \omega_\delta = \frac{1}{A^{1/2}}\sqrt{F+u}, \qquad \omega_s - \omega_\delta = \frac{1}{A^{1/2}} \cdot \sqrt{F-u},$$

da ja $\omega_s > \omega_\delta$ ist, und daher

$$\omega_s = A^{-1/2} \cdot \frac{1}{2}\left(\sqrt{F+u}+\sqrt{F-u}\right) \quad (13)$$

Vernachlässigt man quadratische und höhere Glieder von $\frac{\Delta m}{m}$, so wird die Aufspaltung

$$\Delta\omega_s = A^{-1/2} \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{F'+u'}{2\sqrt{F+u}}+\frac{F'-u'}{2\sqrt{F-u}}\right) \cdot \Delta m$$

$$= A^{-1} \cdot \frac{\Delta m}{4}\left(\frac{F'+u'}{\omega_s+\omega_\delta}+\frac{F'-u'}{\omega_s-\omega_\delta}\right)$$

$$\Delta\omega_s = A^{-1} \cdot \frac{\Delta m\,(F'\omega_s - u'\omega_\delta)}{(2\,\omega_s^2-\omega_\delta^2)}. \quad (14)$$

$$F' = \frac{dF}{dm} \qquad u' = \frac{du}{dm}$$

Nach F' aufgelöst, erhält man

$$F' = A \cdot \frac{\frac{2\,\Delta\omega_s(\omega_s^2-\omega_\delta^2)}{\Delta m}+u'\cdot\omega_\delta}{\omega_s}, \quad \Delta\omega_s = f_s \cdot \omega_s, \quad u' = -u\frac{M+m}{(M+2m)m}. \quad (15)$$

einen Ausdruck, der nur die experimentell bekannten Werte ω_s, ω_δ, $\Delta\omega_s$ und Δm enthält. Andrerseits beträgt F' aus Gleichung (11) berechnet

$$F' = -\frac{k+2d}{m^2}. \quad (16)$$

Die Modellkonstanten lassen sich nun aus den Gleichungen (16), (15) und (12) bestimmen. Nach einfacher Umformung wird Gleichung (16) zu

$$k + 2\,d = -F' \cdot m^2$$

und Gleichung (12) zu

$$k \cdot 2\,d = \frac{u^2 \cdot m^2}{4\,p}, \tag{17}$$

woraus für k, bzw. d folgt

$$k = -\frac{F' \cdot m^2}{2} + \sqrt{\frac{(F' \cdot m^2)^2}{4} - \frac{u^2 m^2}{4\,p}} \tag{18}$$

$$d = \frac{1}{2}\left[-\frac{F' \cdot m^2}{2} - \sqrt{\frac{(F' \cdot m^2)^2}{4} - \frac{u^2 m^2}{4\,p}}\right]. \tag{19}$$

Ersetzt man in Gleichung (7) $\sin^2\alpha$ durch $1 - \cos^2\alpha$, so wird daraus

$$\omega_s^2 + \omega_\delta^2 = \frac{1}{A} \cdot \left[\frac{k+2\,d}{m} + \frac{4\,d}{M} + \frac{2\,k-4\,d}{M} \cdot \cos^2\alpha\right], \tag{20}$$

eine Gleichung, aus der, nach dem Einsetzen der Zahlenwerte für k und d der Valenzwinkel α folgt.

Die numerische Auswertung ergibt für die Modellkonstanten des $TeCl_2$ folgende Werte:

a) für den untern Elektronenzustand

$$k = 2{,}18 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$$
$$d = 4{,}55 \cdot 10^3 \text{ Dyn/cm}$$
$$\alpha = 36^0$$

wenn $\omega_s'' = 380\ \text{cm}^{-1}$, $\omega_\delta'' = 71\ \text{cm}^{-1}$, $\Delta\,\omega_s'' = -0{,}021 \cdot 380\ \text{cm}^{-1}$ und $\Delta\,m = 2$ gesetzt werden.

b) für den obern Elektronenzustand

$$k = 1{,}45 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$$
$$d = 1{,}54 \cdot 10^3 \text{ Dyn/cm}$$
$$\alpha = 36^0$$

wenn $\omega_s' = 310\ \text{cm}^{-1}$ und $\omega_\delta' = 58\ \text{cm}^{-1}$ gesetzt werden.

Die Frequenzen der antisymmetrischen Valenzschwingung lassen sich nun ebenfalls berechnen. Ihre Werte betragen nach Gleichung (9) $\omega_{as}'' = 360\ \text{cm}^{-1}$ und $\omega_{as}' = 290\ \text{cm}^{-1}$; sie sind zusammen mit den beiden andern Normalschwingungen des Moleküls in Tabelle 4 enthalten. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Frequenzen des $HgCl_2$-Moleküls[1]) mit aufgeführt.

[1]) Diese Werte wurden der Arbeit von M. Wehrli, H. P. A. **11**, 339, 1938 entnommen.

Tabelle 4.

Die Ergebnisse der Schwingungsanalyse des $TeCl_2$ und die entsprechenden Werte von $HgCl_2$.

	$TeCl_2$		$HgCl_2$	
	unterer Elektronenzustand	oberer Elektronenzustand	unterer Elektronenzustand	oberer Elektronenzustand
ω_s	391 cm^{-1}	314 cm^{-1}	362 cm^{-1}	297 cm^{-1}
ω_{as}	360 cm^{-1}	290 cm^{-1}	421 cm^{-1}	346 cm^{-1}
ω_δ	71 cm^{-1}	58 cm^{-1}	73 cm^{-1}	53 cm^{-1}
$\omega_s x_s$	2,5 cm^{-1}	0,5 cm^{-1}	0 cm^{-1}	3 cm^{-1}
α	36°	36°	90°	90°
ν_0	17142 cm^{-1}		59016 cm^{-1}	
ν_e	17223 cm^{-1}		59097 cm^{-1}	

§ 8. Das Spektrum des $TeCl_2$ als verbotenes System.

Für Bandensysteme 3-atomiger Moleküle erhält man aus der Kantenformel und der Definitionsgleichung (1) des Isotopiefaktors für die Aufspaltung der Nullbande

$$\Delta\nu_0 = \frac{1}{2}\left[(\omega_s' f_s' - \omega_s'' f_s'') + (\omega_{as}' f_{as}' - \omega_{as}'' f_{as}'') + (\omega_\delta' f_\delta' - \omega_\delta'' f_\delta'')\right]. \quad (21)$$

Beim $TeCl_2$ gilt für alle Faktoren $f' = f''$, da die Winkelung des Moleküls durch die Anregung nicht verändert wird. Darum ist

$$\Delta\nu_0 = \frac{1}{2}\left[(\omega_s' - \omega_s'') \cdot f_s + (\omega_{as}' - \omega_{as}'') \cdot f_{as} + (\omega_\delta' - \omega_\delta'') \cdot f_\delta\right]. \quad (22)$$

Die 3 Faktoren f sind negative Zahlen, weil $m_i > m$ ist. Da auch für alle ω $\omega' < \omega''$ ist, wird $\Delta\nu_0 > 0$.

Die experimentell bestimmte Aufspaltung der Nullstelle des symmetrischen Teilsystems (vgl. § 6 und Fig. 5) ist aber negativ. Diese Nullstelle kann darum nicht die Nullbande des gesamten Bandensystems sein. Alle Banden des Spektrums müssen mit einem zusätzlichen Schwingungsübergang behaftet sein, der ihre Isotopieaufspaltung verkleinert. Ein solcher Übergang kann nur innerhalb der antisymmetrischen Schwingung erfolgen und muss, weil $\omega' < \omega''$ ist, von einem niedrigeren zu einem höheren Schwingungsniveau führen. Da die Quantenzahldifferenz Δv_{as} nicht 0 sein kann, scheidet nach § 5 auch $\Delta v_{as} = 2$ aus. Also muss $\Delta v_{as} = 1$ sein und das Spektrum, den Auswahlregeln entsprechend, einem *verbotenen* Elektronenübergang angehören.

Die Lage der Nullbande des Systems kann nun ermittelt werden. Sie besitzt eine um den Betrag ω_{as}' kleinere Frequenz als die Nullstelle des symmetrischen Teilsystems.

$$\nu_0 = 17431{,}7 - 290 \approx 17142 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser berechnete Wert wurde in Fig. 5b eingetragen. Die Aufspaltung ist um den Betrag $f_{as} \cdot \omega_{as}'$ grösser als die der Nullstelle. Für die Elektronentermdifferenz ergibt sich der Wert

$$\nu_e \approx 17142 - \tfrac{1}{2} \cdot [(314—391) + (290—360) + (58—71)] = 17223 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Banden des $TeCl_2$-Spektrums können daher mit folgender Kantenformel zusammengefasst werden

$$\begin{aligned}\nu = 17223 &+ 314(v_s' + \tfrac{1}{2}) - 0{,}5(v_s' + \tfrac{1}{2})^2 - 391(v_s'' + \tfrac{1}{2}) + \\ &+ 2{,}5(v_s'' + \tfrac{1}{2})^2 + 290(v_{as}' + \tfrac{1}{2}) - 360(v_{as}'' + \tfrac{1}{2}) + \\ &+ 58(v_\delta' + \tfrac{1}{2}) - 71(v_\delta'' + \tfrac{1}{2}). \qquad (23)\end{aligned}$$

Tabelle 1 enthält in der vorletzten Kolonne die Quantenzahlen, wie sie den einzelnen Kanten zugeordnet werden müssen. Von den beiden zu derselben Normalschwingung gehörenden Zahlen ist die erste die des angeregten Elektronenzustandes. Der Übergang $0 \rightarrow 1$ der antisymmetrischen Schwingung ist für das ganze Spektrum charakteristisch. Eine kleine Anzahl schwacher Kanten weist keine Quantenzahlen auf, da deren Zuordnung unsicher ist.

Das vorliegende Spektrum ist ein Beispiel dafür, dass bei mehratomigen Molekülen der Elektronenübergang nicht unabhängig von der Bewegung der Kerne ist. Die Fähigkeit des Moleküls antisymmetrisch zu schwingen, führt zu Elektronenübergängen, die ohne diese Kernbewegung verboten wären.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Basel auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Wehrli ausgeführt, der mir dauernd tatkräftige Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge zukommen liess. An den inzwischen Verstorbenen werde ich stets in Dankbarkeit zurückdenken. Für die Ausarbeitung des im § 7 benützten Rechenverfahrens, sowie für zahlreiche, fördernde Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. M. Fierz sehr zu Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. E. Miescher herzlich für alle Hilfeleistung bei der Niederschrift dieser Arbeit.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

CURRICULUM VITAE

Am 27. Juli 1915 wurde ich, Wilhelm August Spinnler, als Sohn des August Spinnler, Kaufmann und der Rosa geb. Senn in Hochdorf (Luzern) geboren. Heimatberechtigt bin ich in Liestal und seit 1935 in Basel, wo meine Eltern heute noch leben.

Nach Durchlaufen der öffentlichen Schulen in Basel erwarb ich im Jahre 1934 an der Kantonalen Handelsschule das Reifezeugnis. Seit dem Sommersemester 1934 studiere ich an der Universität Basel. Im Frühjahr 1938 bestand ich die fachwissenschaftliche und ein Jahr später die pädagogische Prüfung für Mittellehrer in den Fächern Physik, Chemie und Mathematik. Seither bin ich dauernd im Lehramt tätig, zur Zeit am Freien Gymnasium Basel.

Mit den Arbeiten zu meiner Dissertation begann ich im Herbst 1941 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Wehrli.

Während meiner mehrmals durch Militärdienst unterbrochenen Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten:

E. Bodewig, P. Buchner, R. Dörr, F. Fichter, M. Fierz, R. Flatt, H. Gschwind, P. Häberlin, A. Hagenbach, P. Huber, W. Kuhn, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, O. Spiess, M. Wehrli, L. Zehnder, H. Zickendraht.